

④ 日本国特許庁(JP)

⑤ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 昭60-157099

⑦ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和60年(1985)8月17日

G 21 K 4/00
G 03 B 42/02

6656-2G
6715-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑨ 発明の名称 放射線像変換方法

⑩ 特 願 昭59-13153

⑪ 出 願 昭59(1984)1月27日

⑫ 発 明 者 中 村 隆 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フィルム

⑬ 出 願 人 富士写真フィルム株式 株式会社 南足柄市中沼210番地

⑭ 代 理 人 弁理士 柳川 泰男

明 細 書

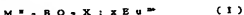
1. 発明の名称

放射線像変換方法

2. 特許請求の範囲

1. 被写体を通過した、あるいは被検体から発せられた放射線を、下記の組成式(I)で表わされる二価ユーロビウム錯塩アルカリ土類金属ハロゲン酸塩化合物に吸収させたのち、該化合物に500~900nmの波長領域の電磁波を照射することにより、該化合物に蓄積されている放射線エネルギーを輝光として放出させ、そしてこの輝光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

組成式(I):



(ただし、M²⁺はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり; XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり; xは0<x≤0.2の範囲の数値である)

2. 上記組成式(I)におけるM²⁺がBaであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

3. 上記組成式(I)におけるXがBrであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

4. 上記組成式(I)におけるxが10⁻⁴≤x≤10⁻²の範囲の数値であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

5. 上記電磁波がレーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

6. 上記レーザー光がHe-Neレーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の放射線像変換方法。

7. 上記レーザー光がKrイオンレーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の放射線像変換方法。

8. 上記レーザー光が半導体レーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第5項記載の放射線像変換方法。

放射線変換方法

9. 上記蛍光体が、支持体とこの上に設けられた蛍光体層を含む放射線変換パネルの蛍光体層に含有された形態で用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第8項のいずれかの項記載の放射線変換方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法に関するものである。さらに詳しくは、二価のユーロビウムにより賦活されたアルカリ土類金属ハロゲン酸塩蛍光体を使用する放射線像変換方法に関するものである。

従来より、放射線像を画像として得る方法としては、銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙（増感スクリーン）との組合わせを用いる、いわゆる放射線写真法が利用されている。

これに対して近年、上記の放射線写真法にかわる方法の一つとして、たとえば、特開昭55-12145号公報等に記載されているような輝度性

蛍光体を利用する放射線像変換方法が開発され、注目を受けている。この方法は、被写体を通過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を輝度性蛍光体に吸収させ、そののちにこの蛍光体を可視光線、紫外線などの電磁波（励起光）で励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝度発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得、この電気信号を可視化するものである。

上記の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影などの直接医療用放射線撮影において利用価値が非常に高いものである。

上記の放射線像変換方法においては、X線などの放射線を照射したのち可視乃至紫外領域の電磁波の励起により発光（輝度発光）を示す輝度性蛍光体を用いられる。そのような輝度性蛍光体とし

ては、従来より、二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化合物蛍光体（ $M^{2+}FX_2:Eu^{2+}$ ；ただし、 M^{2+} は Mg 、 Ca および Ba からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり、 X は Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンである）；ユーロビウムおよびサマリウム賦活酸化ストロンチウム蛍光体（ $SrS:Eu, Sm$ ）；ユーロビウムおよびサマリウム賦活オキシ酸化ランタン蛍光体（ $La_2O_3S:Eu, Sm$ ）；ユーロビウム賦活酸化アルミニウムバリウム蛍光体（ $BaO \cdot Al_2O_3O_2:Eu$ ）；ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体（ $M^{2+}O \cdot SiO_2:Eu$ ；ただし、 M^{2+} は Mg 、 Ca および Ba からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属である）；セリウム賦活希土類オキシハロゲン化合物蛍光体（ $LnOX:Ce$ ；ただし、 Ln は La 、 Y 、 Gd および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、 X は Cl 、 Br および I からなる群より選

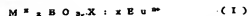
れる少なくとも一種のハロゲンである）などが知られている。

本発明は、新規な輝度性蛍光体を使用する放射線像変換方法を提供することとすることを目的とするものである。

本発明者は、輝度性蛍光体の探索を行ってきたがその結果、新たに二価のユーロビウムにより賦活されたアルカリ土類金属ハロゲン酸塩蛍光体が輝度発光を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明の放射線像変換方法は、被写体を通過した、あるいは被検体から発せられた放射線を、下記の組成式（I）で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン酸塩蛍光体に吸収させたのち、該蛍光体に500～900nmの波長領域の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを輝度光として放出させ、そしてこの輝度光を検出することを特徴とする。

組成式(I)：



(ただし、M^αはCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；xは0<x≤0.2の範囲の数値である)

上記組成式(I)で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蛍光体は、従来より、紫外線などの放射線で励起すると可視領域に蛍光(瞬時発光)を示すことが知られている。

本発明者の検討によれば、上記蛍光体は、X線などの放射線を照射したのも500~900nmの波長領域の電磁波で励起した時に蛍光を示すことが新たに見出された。すなわち、この蛍光体は輝度性を示す蛍光体であり、上記の条件下で輝度発光を示すことから放射線像交換方法に使用することができるとのである。

次に本発明を詳しく説明する。

を露するもの(本明細書においてはこれを被写体という)である場合には、上記の放射線発生装置11は特に設置する必要はない。また、光電変換装置15、画像再生装置18および画像表示装置17の一端の設置は、放射線像交換パネル13から蛍光として放射される画像情報を何らかの形で視覚化して再生できる他の適当な装置に交えることもできる。

第1図に示されるように、被写体12に放射線発生装置11からX線などの放射線を照射すると、その放射線は被写体12をその各部の放射線透過率に比例して透過する。被写体12を透過した放射線は、放射線像交換パネル13に入射し、その放射線の強弱に比例して放射線像交換パネル13の蛍光体層に吸収される。すなわち、放射線像交換パネル13上には放射線透過像に相当する放射線エネルギーの蓄積像(一種の潜像)が形成される。

次に、放射線像交換パネル13に光眼14を用いて500~900nmの波長領域の電磁波を照

本発明の放射線像交換方法を、上記の組成式(I)で表わされる輝度性蛍光体を放射線像交換パネルに含有させた形態で使用する場合には、第1図に示す模式図を用いて具体的に説明する。

第1図において、11はX線などの放射線発生装置、12は被写体、13は二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蛍光体を含有する放射線像交換パネル、14は放射線像交換パネル13上の放射線エネルギーの蓄積像を蛍光として放射させるための励起源としての光眼、15は放射線像交換パネル13より放射された蛍光を抽出する光電変換装置、16は光電変換装置15で抽出された電気信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、そして18は光眼14からの反射光を透過させることなく放射線像交換パネル13より放射された蛍光のみを透過させるためのフィルターである。

なお、第1図は被写体の放射線透過像を得る場合の例を示しているが、被写体12自体が放射線

源になると、放射線像交換パネル13上に形成された放射線エネルギーの蓄積像は、蛍光として放射される。この放射される蛍光は、放射線像交換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例している。この蛍光の強弱で構成される画像情報を、たとえば、光電子増倍管などの光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置18によって画像として再生し、画像表示装置17によってこの画像を表示する。

放射線像交換パネルに蓄積された画像情報を蛍光として読み出す操作は、一般にレーザ光セパネルを時系列的に走査し、この走査によってパネルから放射される蛍光を適当な蛍光体を介して光電子増倍管等の光検出器で検出し、時系列電気信号を得ることによって行なわれる。この検出しは観察視野性能のより優れた画像を得るために、低エネルギーの励起光の照射による先読み操作と高エネルギーの励起光の照射による本読み操作とから構成されていてもよい(特開昭58-87240号公報参照)。この先読み操作を行なうことに

より本読み操作における読出し条件を好適に設定することができるのと利点がある。

また、たとえば光電変換装置として光導電体およびフォトダイオードなどの固体光電変換素子を用いることもできる(特開昭58-86226号、特開昭58-86227号、特開昭58-219313号および特開昭58-219314号の各明細書、および特開昭58-121874号公報参照)。この場合には、多数の固体光電変換素子がパネル金装面を覆うように構成され、パネルと一体化されていてもよいし、あるいはパネルに直接した状態で配置されていてもよい。また、光電変換装置は複数の光電変換素子が線状に並んだラインセンサであってもよいし、あるいは一画素に対応する一個の固体光電変換素子から構成されていてもよい。

上記の場合の光源としては、レーザー等のような点光源のほか、発光ダイオード(LED)や半導体レーザー等を列状に並ねてなるアレイなどの線光源であってもよい。このような装置を用い

て読出しを行なうことにより、パネルから放出される蛍光の損失を防ぐと同時に受光立体角を大きくしてS/N比を高めることができる。また、得られる電気信号は励起光の時系列的な照射によってではなく、光検出器の電気的な原理によって増幅化されるために、読出し速度を速くすることが可能である。

画像情報の読出しが行なわれた放射線像変換パネルに対しては、蛍光体の励起光の波長領域の光を照射することにより、あるいは加熱することにより、残存している放射線エネルギーの消去を行なってもよく、そうするのが好ましい(特開昭58-113922号および特開昭58-125999号公報参照)。この消去操作を行なうことにより、次にこのパネルを使用した時の残像によるノイズの発生を防止することができる。さらに、読出し後と次の使用直前の二度に亘って消去操作を行なうことにより、自然放射能などによるノイズの発生を防いで更に効率良く読出しを行なうこともできる(特開昭57-116300号公報参照)。

本発明の放射線像変換方法において、被写体の放射線透過像を得る場合に用いられる放射線としては、上記蛍光体がこの放射線の照射を受けたのち上記電線線が励起された時に発生する輝光を示しうるものであればいかなる放射線であってもよく、例えばX線、電子線、紫外線など一般に知られている放射線を用いることができる。また、被検体の放射線像を得る場合において被検体から直接検せられる放射線は、同様に上記蛍光体に吸収されて輝光のエネルギー源となるものであればいかなる放射線であってもよく、その例としては α 線、 β 線などの放射線を挙げることができる。

被写体もしくは被検体からの放射線を吸収した蛍光体を励起するための励起光の光源としては、500~900nmの波長領域にバンドスペクトル分布をもつ光を放射する光源のほか、たとえばAryonレーザ、Krイオンレーザ、He-Neレーザ、ルビィレーザ、半導体レーザ、ガラスレーザ、YAGレーザ、

色素レーザ等のレーザおよび発光ダイオードなどの光源を使用することもできる。なかでもレーザは、単位面積当たりのエネルギー密度の高いレーザビームを放射線像変換パネルに照射することができるため、本発明において用いる励起用光源としては各種のレーザが好ましい。それらのうちで二価ユーロビウム塩類アルカリ土類金属ハロゲン化合物の輝光励起スペクトルとのマッチングの点から、好ましいレーザはHe-Neレーザ、Krイオンレーザおよび半導体レーザである。半導体レーザはさらに、小型であること、駆動電力が小さいこと、直接照射が可能なのでレーザ出力の安定化が簡単に行なうことができること、などの理由により励起用光源として好ましい。

また、消去に用いられる光源としては、輝光性蛍光体の励起波長領域の光を放射するものであればよく、その例としてはタングステンランプ、蛍光灯、ハロゲンランプを挙げることができる。

本発明の放射線像変換方法は、輝光性蛍光体に

放射線のエネルギーを吸収蓄積させる蓄積部、この蓄光体に励起光を照射して放射線のエネルギーを蛍光として放出させる光検出（読出し）部、および蓄光体中に残存するエネルギーを放出させるための消去部を一つの装置に内蔵したビルトイン型の放射線像交換装置に適用することもできる（特願昭57-84438号および特願昭58-87730号明細書参照）。このようなビルトイン型の装置を利用することにより、放射線像交換パネル（または無活性蓄光体を含む蓄光記録体）を循環再使用することができ、安定した均質な画像を得ることができる。また、ビルトイン型とすることにより装置を小型化、軽量化することができ、その設置、移動などが容易になる。さらにこの装置を移動車に搭載することにより、巡回放射線撮影が可能となる。

次に、本発明の放射線像交換方法に用いられる下記組成式（I）を有する無活性蓄光体について説明する。



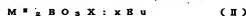
（ただし、M[±]はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり；XはCl、BrおよびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；xは0<x≤0.2の範囲の数値である）

上記組成式（I）で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蓄光体は、たとえば、以下のようにして製造することができる。

蓄光体原料として、

- 1) アルカリ土類金属のハロゲン化合物、
- 2) ホウ酸、および
- 3) ハロゲン化合物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩などのユーロビウム化合物

を用いて、化学量論的に組成式（II）



（ただし、M[±]、Xおよびxの定義は前述と同じである）

に対応する量となるように秤量混合したのち、

少量の水素ガスを含有する窒素ガス雰囲気、一酸化炭素を含有する二酸化炭素雰囲気などの弱還元性雰囲気中で、500～1300℃の温度で0.5～8時間焼成する。上記3)の蓄光体原料として三価のユーロビウム化合物が用いられる場合には、焼成工程において三価のユーロビウムは二価のユーロビウムに変化される。

上記焼成によって粉末状の蓄光体を得られ、得られた粉末状の蓄光体については、必要に応じてさらに、洗浄、乾燥、ふるい分けなどの蓄光体の製造における各種の一般的な操作を行なってもよい。

上記組成式（I）で表わされる二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蓄光体は、X線などの放射線を照射したのち500～900nmの波長領域の電離線で励起した時に蛍光（脚底発光）を示すものであり、そのピーク波長は約405nmである。

図2図には、上記組成式（I）で表わされる蓄光体の一例である二価ユーロビウム賦活臭化ホウ

酸バリウム蓄光体[Ba₂B₂O₅Br:Eu^{**}]に、管電圧80KVpのX線を照射したのちHe-Neレーザー光（632.8nm）で励起したときの脚底発光スペクトルが示されている。

また、図3図は、二価ユーロビウム賦活臭化ホウ酸バリウム蓄光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち波長の異なる励起光で励起したときの、発光のピーク波長における脚底発光スペクトルである。

なお、本発明者により実施された実験によれば上記の二価ユーロビウム賦活臭化ホウ酸バリウム蓄光体以外の本発明に係る蓄光体についても、その脚底発光スペクトルおよび脚底励起スペクトルは同様であることが確認されている。

上記二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蓄光体は、脚底発光脚底の点から、組成式（I）におけるM[±]は特にBaであるのが好ましく、XはBrであるのが好ましく、そしてxは10⁻²≤x≤10⁻¹の範囲の数値であるのが好ましい。

本発明の放射線像交換方法に使用される二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蛍光体は一般に、放射線像交換パネルに含有された形態で用いられる。この放射線像交換パネルは、実質的に支持体と、この支持体上に設けられた脚尿性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる蛍光体層とから構成される。

上記の構成を有する放射線像交換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

まず、上記脚尿性蛍光体粒子と結合剤とを適当な溶剤(たとえば、低級アルコール、遊離原子含有炭化水素、ケトン、エステル、エーテル)に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に脚尿性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、ポリウレタン、ポリビニルアルコール、ポリアルキル(メタ)アクリレート、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げ

ことができる。

塗布液における結合剤と脚尿性蛍光体との割合は、通常は1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ばれる。

次に、この塗布液を支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成したのち、この塗膜を乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の厚さは、一般に50乃至500 μ mである。

支持体としては、従来の放射線写真法における増感紙(または増感スクリーン)の支持体、または公知の放射線像交換パネルの支持体として用いられている各種の材料から適宜選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔などの金属シート、通常の紙、バライツ紙、レジンコート紙などを挙げることができる。なお、支持体の蛍光体層が設けられる側の表面には、接着性付着層、光反射層、光吸収層などが設けられてい

てもよく、また本出願人による特開昭57-82431号明細書に記載されているように、微細な凹凸が均質に形成されていてもよい(この凹凸は、支持体の蛍光体層側の表面に接着性付着層、光反射層、光吸収層などが設けられている場合には、その表面に形成される)。

さらに、蛍光体層の支持体に接する側とは反対側の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられていてもよい。透明保護膜に用いられる材料の例としては、酢酸セルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンを挙げることができる。透明保護膜の膜厚は、通常約0.1乃至20 μ mである。

なお、二価ユーロビウム賦活アルカリ土類金属ハロホウ酸塩蛍光体からなる放射線像交換パネルは、特開昭55-183500号公報、特開昭57-98300号公報などに記載されているように、着色剤によって着色されていてもよく、また特開昭55-148447号公報に記載されてい

るようにその蛍光体層中に白色粉体が分散されていてもよい。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、この実施例は本発明を制限するものではない。

【実施例】

異化バリウム($\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)2モル、ホウ酸(H_3BO_3)1モル、および酸化ユーロビウム(Eu_2O_3) 1×10^{-4} モルを充分に粉砕し、混合して蛍光体原料混合物を調製した。この混合物を少量の水蒸気を含む遊離ガス雰囲気下、950℃の温度で2時間かけて焼成した後、得られた焼成物を冷却、粉砕して粉末状の二価ユーロビウム賦活異化ホウ酸バリウム蛍光体 $[\text{Ba}_2\text{B}_2\text{O}_5\text{Br} \cdot 0.002\text{Eu}^{3+}]$ を得た。

次に、上記のようにして製造された蛍光体の脚尿蛍光スペクトルおよび脚尿励起スペクトルを測定した。その結果を第2図および第3図に示す。

第2図は、蛍光体に管電圧8.0KVのX線を照射したのち $\text{H}\alpha$ - $\text{H}\delta$ レーザ光(632.8nm)で励起したときの脚尿蛍光スペクトルを示

グラフである。

第3図は、蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのも500~900nmの波長範囲の励起光で励起したときの、405nmの発光波長における舞反励起スペクトルを示すグラフである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の放射線像変換方法を説明する概略図である。

- 11：放射線発生装置
- 12：被写体
- 13：放射線像変換パネル
- 14：光眼
- 15：光電変換装置
- 16：画像再生装置
- 17：画像表示装置
- 18：フィルター

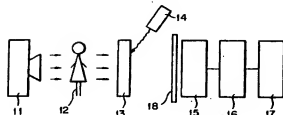
第2図は、本発明の放射線像変換方法に用いられる二価ユーロピウム賦活臭化ホウ酸バリウム蛍光体[Ba₂BO₃Br:0.002Eu²⁺]の舞反励起スペクトルを示すグラフである。

特開昭60-157099(フ)

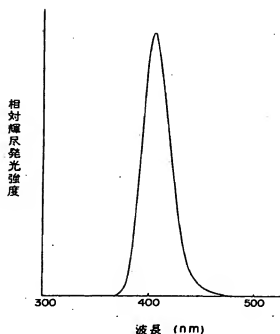
第3図は、本発明の放射線像変換方法に用いられる二価ユーロピウム賦活臭化ホウ酸バリウム蛍光体[Ba₂BO₃Br:0.002Eu²⁺]の舞反励起スペクトルを示すグラフである。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社
代理人 井理士 横川善男

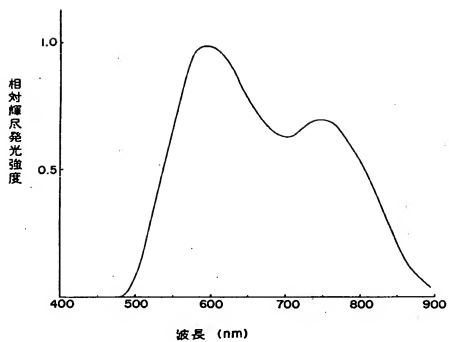
第1図



第2図



第 3 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.